

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3203515 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 32 03 515.2
㉑ Anmeldetag: 2. 2. 82
㉒ Offenlegungstag: 4. 8. 83

⑤1 Int. Cl. 3:
C 04 B 41/06

C 03 C 17/02
C 04 B 37/00
H 01 M 2/16
H 01 M 8/12
C 25 B 9/00
C 25 B 13/00

DE 3203515 A1

⑦1 Anmelder:

Max Planck Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V., 3400 Göttingen, DE

⑦2 Erfinder:

Diem, Holger, 7130 Mühlacker, DE; Bell, Michael,
Dr., 7022 Musberg, DE; Höfer, Hermann, Dr., 5060
Bergisch-Gladbach, DE

DEUTSCHES PATENTAMT

⑤4 Verfahren zur Oberflächenbehandlung von ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten

Es wird ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von
ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten beschrieben, das
darin besteht, die Oberfläche mit einem überwiegend in
amorpher Form vorliegenden Glasmaterial, welches ein
Ionenleiter gleicher Art wie der Festelektrolyt ist, zu behan-
deln.
(32 03 515)

DE 3203515 A1

3203515

PATENTANWÄLTE

DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE
DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER
DR. ING. H. LISKA

8000 MÜNCHEN 86, DEN - 2. Feb. 1982
POSTFACH 860820
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 98 39 21/22

HtM

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT
zur Förderung der Wissenschaften e.V.
Bunsenstraße 10 , 3400 Göttingen

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von ionen-
leitenden, kristallinen Festelektrolyten

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von ionenleitenden,
kristallinen Festelektrolyten,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man
die Oberfläche mit einem überwiegend in amorpher Form vor-
liegenden Glasmaterial, welches ein Ionenleiter gleicher
Art wie der Festelektrolyt ist, behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das

verwendete Glasmaterial mit dem Festelektrolyten eine feste Verbindung eingeht.

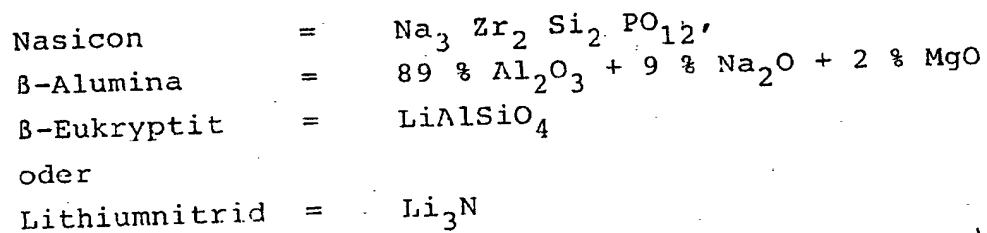
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glasmaterial auf der Grundlage von SiO_2 , TiO_2 und M_2O , worin M für ein Alkalimetall steht, einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Glasmaterial zu mindestens 75% amorph ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glasmaterial aus

25 - 35 Mol-% Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O und/oder Cs_2O ,
 10 - 20 Mol-% TiO_2 und
 SiO_2 als Rest verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glasmaterial aus

33,3 Mol-% Na_2O ,
 16,6 Mol-% TiO_2 und
 50 Mol-% SiO_2 verwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des Festelektrolyten mit dem Glasmaterial beschichtet.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß man das Beschichten durch Aufbringen des Glasmaterials aus

der Schmelze, durch Aufdampfen, durch Aufspucken und/oder durch Aufsprühen mit Hilfe eines Plasma-brenners bewirkt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die behandelte Oberfläche des Festelektrolyten über das aufgebrachte Glasmaterial als Glaslot mit einem weiteren Substrat, vorzugsweise einem gleichartigen oder verschiedenen ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten verbindet.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten eine ionenleitende Keramik, wie



behandelt.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten, namentlich zu deren Oberflächenvergütung oder zu deren Verbindung mit anderen Substraten, insbesondere mit ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten anderer oder gleicher Art.

In elektrochemischen Zellen werden häufig gut ionenleitende, kristalline feste Elektrolyte (Festelektrolyte), wie Keramikmaterialien und dergleichen als Separatoren, Elektroden und dergleichen verwendet. Dabei werden diese Festelektrolyten häufig durch eine Reaktion mit benachbarten flüssigen oder festen Materialien, wie einem flüssigen Elektrolyten, oder durch Dendritenbildung angegriffen und zerstört. Die Bildung von Dendriten ist ein Effekt, der durch Elektrokristallisation hervorgerufen wird, und beruht auf der Tatsache, daß in Mikrobrüchen des Festelektrolyten Dendrite aufwachsen, die letztlich den Festelektrolyten durch den Kristallisationsdruck sprengen oder einen elektrischen Kurzschluß der Zellen verursachen. Diese Effekte werden insbesondere bei den technisch sehr wichtigen Festelektrolyten auf der Grundlage von ionenleitenden Keramiken, wie Nasicon, β -Alumina, β -Eukryptit oder Lithiumnitrid beobachtet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten anzugeben, mit dem die oben angesprochenen Probleme im Hinblick auf die Zerstörung der Festelektrolyten durch den Angriff aggressiver Medien oder durch Dendritenbildung überwunden werden können.

Die Aufgabe wird nun gelöst durch die kennzeichnenden Merk-

male des Verfahrens gemäß Hauptanspruch. Die Unteransprüche betreffen besonders bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgedankens.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Oberfläche des Festelektrolyten mit einem überwiegend in amorpher Form vorliegenden Glasmaterial, welches ein Ionenleiter gleicher Art wie der Festelektrolyt ist, behandelt.

Die erfindungsgemäße Behandlung besteht darin, daß man die Oberfläche des ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten mit dem angegebenen Glasmaterial überzieht und so beispielsweise die elektrodenseitigen Oberflächen eines Separators für elektrochemische Zellen vollständig mit einer dünnen Schicht aus dem angegebenen Glasmaterial versieht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den ionenleitenden kristallinen Festelektrolyten unter Verwendung des angesprochenen Glasmaterials als Glaslot mit einem weiteren Substrat, vorzugsweise einem Festelektrolyten anderer oder gleicher Art zu verbinden.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß das erfindungsgemäß eingesetzte ionenleitende Glasmaterial gegenüber den entsprechenden Ionen, für die es leitfähig ist, stabil ist und somit als amorpher, fester Separator in elektrochemischen Zellen auch bei hohen Temperaturen von bis zu 700 °C verwendet werden kann. Das eingesetzte Glasmaterial haftet fest auf den ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten und verhindert dessen Angriff offenbar durch das Verschließen von oberflächlichen Mikroporen und überraschen-

derweise auch durch das Ausheilen von Mikrobrüchen in den keramischen Festelektrolyten, so daß die für die technische Anwendung von kristallinen Festelektrolyten problematische Bildung von Dendriten vollständig verhindert oder
5 weitgehend eingeschränkt werden kann.

Vorzugsweise verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Glasmaterial, das mit dem zu behandelnden Festelektrolyten eine feste Verbindung eingeht. Dabei muß das
10 erfindungsgemäß verwendete Glasmaterial nicht unbedingt ein echtes Glas sein, das zu 100% in der amorphen Phase vorliegt, da es auch einen geringen Anteil an kristalliner Phase aufweisen kann. Daher verwendet man erfindungsgemäß vorzugsweise ein Glasmaterial, das zu
15 mindestens 75% amorph ist.

Vorzugsweise verwendet man ein Glasmaterial auf der Grundlage von SiO_2 , TiO_2 und M_2O , worin M für ein Alkalimetall steht.
20

Das erfindungsgemäß eingesetzte Glasmaterial besteht noch bevorzugter aus

25 - 35 Mol-% Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O und/oder Cs_2O ,
25 10 - 20 Mol-% TiO_2 und
 SiO_2 als Rest.

Ein besonders bevorzugtes ionenleitendes Glasmaterial zur Behandlung der Oberfläche von ionenleitenden Festelektro-
30 lyten besteht aus

33,3 Mol-% Na_2O ,
16,6 Mol-% TiO_2 und
50 Mol-% SiO_2 .

Die Herstellung der oben angegebenen Gläser ist bekannt, so beispielsweise aus den Veröffentlichungen von K.H. Kim und F.A. Hummel in J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) 286 und E.H. Hamilton und G.W. Cleek in J. Res. Nat. Bureau Standards, 61 (1958) 89.

Die oben angesprochen Glasmaterialien und namentlich die zuletzt erwähnten zeichnen sich überraschenderweise dadurch aus, daß sie die behandelten Festelektrolyten, namentlich die oben angegebenen technisch wichtigen Festelektrolyten benetzen, so daß sich das Aufbringen des Glasmaterials sehr einfach aus der Schmelze erreichen läßt. Allerdings wird hierbei eine relativ dicke Schicht erzeugt, die ggf. durch Abschleifen auf die gewünschte Dicke gebracht werden kann.

Eine weitere Behandlungsmethode besteht darin, das Glasmaterial durch Aufdampfen im Vakuum, durch Aufsputtern oder durch Aufsprühen mit Hilfe eines Plasmabrenners zu bewirken. In dieser Weise kann die Schichtdicke sehr einfach gesteuert werden und es lassen sich auch Glasmaterialien aufbringen, deren Benetzungsverhalten gegenüber dem Festelektrolyten nicht so gut ist, wie bei dem bevorzugten Glasmaterial auf der Grundlage von SiO_2 , TiO_2 und M_2O (worin M für ein Alkalimetall steht). Bezüglich der Verfahrensweise des Aufsputterns darf auf die Veröffentlichungen von W.R. Groove in Phil. Trans. Roy Soc. London 142 (1852) 87 und P. Sigmund in Phys. Rev. 184 (1969) 383 und 187 (1969) 768 verwiesen werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich die Oberflächen von Festelektrolyten, wie der ionenleitenden Keramiken, Nasicon, β -Alumina, β -Eukryptit und/oder Lithiumnitrid in der Weise vergüten, daß die oben ange-

sprochene Dendritenbildung praktisch vollständig vermieden werden kann. Darüber hinaus lassen sich diese ionenleitenden Keramiken mit Hilfe des erfindungsgemäß eingesetzten Glasmaterials gut mit anderen Substraten, namentlich mit ebenfalls ionenleitenden Festelektrolyten verbinden, so daß ihr Einsatz in elektrochemischen Zellen problemfrei möglich wird, da sie weder durch die flüssigen Elektrolyten noch durch die Elektrodenmaterialien angegriffen werden. Da das Leitfähigkeitsverhalten des erfindungsgemäß eingesetzten Glasmaterials in der Regel etwas weniger günstig ist als das des behandelten ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, bei der Behandlung eine möglichst geringe Schichtdicke zu erzeugen. Allerdings hat es sich überraschenderweise gezeigt, daß es auch mit sehr dünnen Glasmaterialschichten gelingt, den oben angesprochenen Angriff der ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten durch die bei ihrer Anwendung insbesondere in elektrochemischen Zellen vorhandenen aggressiven Medien zu verhindern.

Bei der Untersuchung eines erfindungsgemäß an der Oberfläche behandelten ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten mit Hilfe von elektronenrastermikroskopischen Aufnahmen hat sich gezeigt, daß der Festelektrolyt eine feste Verbindung mit dem Glasmaterial eingeht, indem ein kontinuierlicher Überzug zwischen dem Glasmaterial und dem Festelektrolyten festgestellt werden kann.

Das erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Glasmaterial aus 33,3 Mol.-% Na_2O , 16,6 Mol.-% TiO_2 und 50 Mol.-% SiO_2 besitzt Leitfähigkeitswerte von $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}$ bei 20 °C und von $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 300 °C, während die entsprechende Aktivierungsenergie für die Ionenbewegung 0,92 eV be-

trägt. Aufgrund dieser Eigenschaften läßt sich dieses Glasmaterial sehr gut für die Behandlung von ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten verwenden, die als Separatoren und Elektroden in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden, wenngleich das Glasmaterial wegen seiner Na^+ -Leitfähigkeit auch als selbständiger Separator verwendet werden kann, beispielsweise zum Nachweis von Natriumionen in Flüssigkeiten, ähnlich wie bei einer pH-Elektrode.

10

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Herstellungsbeispiel

15

Zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten Glasmaterials der Zusammensetzung 33,3 Mol-% Na_2O , 16,6 Mol-% TiO_2 und 50 Mol-% SiO_2 verwendet man 3,533 g Natriumcarbonat, 1,332 g Titandioxid und 3,004 g Siliciumdioxidgel.

20

Die 7,869 g der Ausgangskomponenten werden 10 Minuten in einer Mikromühle vermahlen und durchmischt. Dann wird die Mischung in einer Preßform (2,54 cm Durchmesser) zu einem Preßling verarbeitet, der dann in einem Platintiegel im Rohrofen auf 1000°C erhitzt wird. Der Erweichungspunkt tritt oberhalb 900°C auf.

25

Aus der Glasschmelze gießt man einen Glasblock, der zu dünnen Scheiben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 3 mm zerschnitten wird. Diese Scheiben werden mit Platinelektroden bedampft, um die Ionenleitfähigkeit des Glasmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Die Leitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und bei 350°C $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die ent-

30

sprechende Aktivierungsenergie beträgt 0,92 eV.

Beispiel 1

- 5 Aus dem in der oben beschriebenen Weise hergestellten Glasblock wird in einer Mikromühle durch Vermahlen während 30 - 45 Minuten ein feines Glasmaterialpulver mit einer Teilchengröße von 25 - 50 μm hergestellt.
- 10 Dann bringt man das Glasmaterialpulver zwischen zwei Tabletten aus einem ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten (Nasicon) ein und glüht das Gefüge in einem Rohrofen bei 1000°C. Hierbei schmilzt das Glas und geht mit den beiden Festelektrolyt-Tabletten eine feste
- 15 chemische Verbindung ein. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Grenzflächen zwischen Glasmaterial und Festelektrolyt läßt erkennen, daß das Titandioxid des Glasmaterials in den Festelektrolyten hineindiffundiert ist. Hierbei lassen sich in dem Glasbereich Kristalli-
- 20 sationszentren erkennen, die sich durch eine Titananreicherung auszeichnen, so daß sie mit dem Glasmaterial eine Glaskeramik bilden.
- In ähnlicher Weise lassen sich Tabletten aus gleicharti-
- 25 gen oder verschiedenen ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten, wie β -Alumina oder Aluminiumtrioxid, miteinander vereinigen.
- Sämtliche erfindungsgemäß mit dem Glasmaterial verbunde-
- 30 nen Schichtgefüge zeichnen sich durch eine hohe mechanische Stabilität aus und widerstehen auch Temperaturschocks, wie dem Abschrecken von 900°C auf 20°C durch Eintauchen in Wasser mit dieser Temperatur.

Beispiel 2

Man beschichtet beide Seiten einer Scheibe aus einem ionenleitenden, kristallinen Festelektrolyten (Nasicon) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 3 mm mit einer dünnen Glasmaterialschicht (Dicke 50 μm) und kontaktiert sie mit Platinelektroden. Mißt man die Gleichstromleitfähigkeit des Schichtgefüges in Abhängigkeit von der Temperatur, so läßt sich feststellen, daß der Widerstand des vergüteten Festelektrolyten bei 160 °C $7 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt und ausschließlich von der geringeren Ionenleitfähigkeit des Glasmaterials bestimmt wird. Bei 300 °C beträgt der Widerstand des Schichtgefüges lediglich $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und wird nun ausschließlich von dem Elektrolytenwiderstand des Festelektrolyten bestimmt. Wegen der hohen Aktivierungsenergie für die Natriumbewegung in dem Glasmaterial (0,92 eV) ist der Teilwiderstand des Glasmaterials bei dieser Temperatur vernachlässigbar klein geworden.

Beispiel 3

Zur Verdeutlichung des mit Hilfe der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung erzielten Schutzes gegen die Dendritenbildung wurden Vergleichsversuche durchgeführt, bei denen ein ionenleitender, kristalliner Festelektrolyt, nämlich Diemikon $\text{Na}_{2,94} \text{Zr}_{1,49} \text{Si}_{2,2} \text{Po}_8\text{O}_{12}$ und ein erfindungsgemäß mit einem amorphen Glasmaterial der Zusammensetzung 33,3 Mol-% Na_2O / 16,6 Mol-% TiO_2 / 50 Mol-% SiO_2 an der Oberfläche behandelter Festelektrolyt der gleichen Zusammensetzung mit planaren Natriumelektroden versehen werden. Dann werden Strom/Spannungskurven dieser Vergleichsprobe bzw. dieser erfindungsgemäßen Probe mit anodischer

Polarisation aufgezeichnet.

Die in dieser Weise erhaltenen Strom/Spannungskurven sind in der beigefügten Fig. 1 dargestellt. Diese Figur
5 läßt folgendes erkennen:

Der Kurvenabschnitt "1" verdeutlicht die Tatsache, daß sich die planare Natriumelektrode gleichmäßig über die ganze Fläche im Elektrolyt löst. Während bei der erfindungsgemäßen Probe der Kurvenverlauf vor und nach der
10 kathodischen Polarisation von der der Kurve "1" entspricht, zeigt die Vergleichsprobe, bei der sich zwischen dem Natriummetall und dem Festelektrolyt keine Glasschicht befindet, den Verlauf, der durch die Kurven
15 "2", "3a" und "3b" wiedergegeben ist.

Die Kurve "2" verdeutlicht, daß die Natriumionen proportional zur Kurve zurück zur Natriumelektrode wandern, wo sie sich als Natriummetall ablagern und zwar nicht planar,
20 sondern als Dendriten. Der Verlauf der Kurve "3a" bedeutet, daß dann, wenn die Elektroden anodisch polarisiert werden, sich die Dendriten zunächst lösen. Nach diesem Vorgang gleicht die Kurve "3b" der Kurve "1", weil sich wieder eine planare Elektrode ergeben hat. Dabei ist
25 die Fläche zwischen den Kurven "3a" und "3b" proportional zu der Größe der gebildeten Dendriten.

Es ist somit aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich, daß es mit Hilfe der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung gelingt, die Dendritenbildung von ionenleitenden,
30 kristallinen Festelektrolyten zu verhindern, indem die aufgebrachte Schicht aus dem amorphen Glasmaterial das Wachstum der Dendriten stoppt.

Nachgereicht

Nummer:

3203515

Int. Cl.³:

C04B 41/06

Anmeldetag:

2. Februar 1982

Offenlegungstag:

4. August 1983

3203515 1/1

15. FEB 1983

13

FIG. 1

